

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 19120051301909

UDC_____

廈門大學

碩 士 學 位 論 文

中性砷团簇 As_n ($n = 2-15$)、砷正离子团簇
 As_n^+ ($n = 2-15$)、砷负离子团簇 As_n^- ($n = 2-15$)
的理论研究

Theoretical Study on Neutral, Cationic and Anionic Arsenic
Clusters As_n ($n = 2-15$), As_n^+ ($n = 2-15$) and As_n^- ($n = 2-15$)

杨 静

指导教师姓名: 陈明旦 教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2008 年 6 月

论文答辩时间: 2008 年 6 月

学位授予日期: 2008 年 6 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2008 年 6 月

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1、保密（ ），在 年解密后适用本授权书。

2、不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名：

日期： 年 月 日

导师签名：

日期： 年 月 日

目 录

中文摘要	I
英文摘要	III
第一章 绪论	1
§1.1 团簇科学的发展和研究内容	1
§1.2 团簇研究的意义	2
§1.3 本文的主要研究内容	3
参考文献	8
第二章 中性砷团簇 As_n ($n = 2-15$)的理论研究	11
§2.1 前言	11
§2.2 结构模型与计算结果	11
§2.3 中性砷团簇 As_n ($n = 2-15$)的基态结构与计算结果	25
§2.4 相邻团簇能量差和增量结合能	26
§2.5 Jahn-Teller效应对团簇构型的影响.....	28
§2.6 与 P_n ($n = 2-15$)比较.....	29
§2.7 小结	30
参考文献	31
第三章 砷正离子团簇 As_n^+ ($n = 2-15$)的理论研究	32
§3.1 前言	32
§3.2 结构模型与计算结果	33
§3.3 砷正离子团簇 As_n^+ ($n = 2-15$)的基态结构与计算结果	44
§3.4 相邻团簇能量差、增量结合能以及绝热电离能	45
§3.5 Jahn-Teller 效应对团簇构型的影响.....	48
§3.6 与 P_n^+ ($n = 2-15$)比较.....	48
§3.7 小结	49

参考文献	50
第四章 砷负离子团簇 As_n^- ($n = 2-15$)的理论研究	52
§4.1 前言	52
§4.2 结构模型与计算结果	53
§4.3 砷负离子团簇 As_n^- ($n = 2-15$)的基态结构与计算结果	64
§4.4 绝热电子亲和能、相邻团簇能量差以及增量结合能	65
§4.5 Jahn-Teller 效应对团簇构型的影响	69
§4.6 与 P_n^- ($n = 2-15$)比较	70
§4.7 小结	70
参考文献	72
在学期间发表论文情况	73
致谢	74

Table of Contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
§1.1 The development, contents and meaning of clusters research	1
§1.2 The key of theoretical cluster studies.....	2
§1.3 The main work of this dissertation	3
References	8
Chapter 2 Theoretical study on neutral arsenic clusters As_n ($n = 2-15$)	11
§2.1 Introduction	11
§2.2 Models and results of neutral arsenic clusters As_n ($n = 2-15$).....	11
§2.3 Ground-state structures and results of As_n ($n = 2-15$).....	25
§2.4 Energy differences and incremental binding energies	26
§2.5 Jahn-Teller Effect	28
§2.6 Comparison with the ground-state of P_n ($n = 2-15$) cluster	29
§2.7 Conclusions	30
References	31
Chapter 3 Theoretical study on cationic arsenic clusters As_n^+ ($n = 2-15$)	32
§3.1 Introduction	32

§3.2 Models and results of cationic arsenic clusters As_n^+ ($n = 2-15$).....	33
§3.3 Ground-state structures and results of As_n^+ ($n = 2-15$) cations.....	44
§3.4 Energy differences, incremental binding energies and adiabatic ionization potentials.....	45
§3.5 Jahn-Teller Effect	48
§3.6 Comparison with the ground-state of P_n^+ ($n = 2-15$) cluster	48
§3.7 Conclusions	49
References	50

Chapter 4 Theoretical study on anionic arsenic clusters As_n^- ($n = 2-15$)

§4.1 Introduction	52
§4.2 Models and results anionic arsenic clusters As_n^- ($n = 2-15$)	53
§4.3 Ground-state structures and results of As_n^- ($n = 2-15$) anionic.....	64
§4.4 Energy differences and incremental binding energies and adiabatic electron affinities.....	65
§4.5 Jahn-Teller Effect	69
§4.6 Comparison with the ground-state of P_n^- ($n = 2-15$) anionic.....	70
§4.7 Conclusions	70
References	72

Publications list during master study

Acknowledgements

摘要

本文对中性砷团簇、砷正离子团簇 As_n^+ ($n = 2-15$)及砷负离子团簇 As_n^- ($n = 2-15$)进行了理论研究。通过使用分子图形学、分子力学和量子化学相结合的理论计算方法,在密度泛函B3LYP/6-31G*的水平上对各种可能的团簇模型进行了几何结构优化,找出其中稳定的同分异构体。同时在B3LYP/6-311+G*的水平上对优化后的结构进行了单点能量计算,以确定其最稳定的构型。讨论了Jahn-Teller效应对稳定构型结构的影响。基于最稳定结构的价键结构,总结了其结构规律。相邻原子团簇之间的能量差、增量结合能、电子亲合能和电离能等计算结果很好地解释了现有质谱图和光电子能谱谱峰强度的奇偶变化。本文也为实验上进一步获得较大的砷团簇提供了理论依据。以上这些研究结果可概括为以下几个方面:

1、 As_n ($n = 2-15$)砷原子团簇

通过计算确定了中性团簇 As_n ($n = 2-15$)的最稳定构型,综合讨论其基态构型的特点。讨论了Jahn-Teller效应对稳定构型结构的影响。通过相邻原子团簇之间的能量差、增量结合能的计算说明其偶数 n 的 As_n 团簇要比奇数 n 团簇稳定。

2、 As_n^+ ($n = 2-15$)正离子团簇

通过计算确定了 As_n^+ ($n = 2-15$)正离子团簇最稳定的构型,分析了这些最稳定结构存在的合理性,并结合Jahn-Teller效应讨论其对稳定构型结构的影响。相邻原子团簇之间的能量差、增量结合能、绝热电离能的计算结果都说明奇数 n 的 As_n^+ 正离子团簇要比偶数 n 的正离子团簇稳定。

3、 As_n^- ($n = 2-15$)负离子团簇

通过计算确定了负离子团簇 As_n^- ($n = 2-15$)的最稳定构型,分析了这些最稳定结构存在的合理性,所有构型均是Jahn-Teller稳定结构。电子亲和能、相邻原子团簇之间的能量差、增量结合能的计算结果都说明奇数 n 的 As_n^- 负离子团簇要比偶数 n 的负离子团簇稳定。

本文的计算结果将为进一步的研究提供理论依据,也为砷团簇的合成提供线

索。

关键词： 砷团簇；密度泛函；奇偶规律

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

The dissertation is devoted to the theoretical study on neutral arsenic clusters As_n ($n = 2-15$), cationic arsenic clusters As_n^+ ($n = 2-15$) and anionic arsenic clusters As_n^- ($n = 2-15$). All kinds of possible models are explored employing B3LYP/6-31G* combining Molecular Graphics and Molecular Mechanics. To ascertain the lowest-lying structures, the single point energies are calculated at the level B3LYP/6-311+G*. In the analysis of valence bond structures, we summarize the structural rules. And the parity alternation in the time-flight mass spectra and photoelectron spectroscopy is interpreted based on the compare of the Energy Difference, the Incremental Binding Energies, Ionization Potentials and Electron Affinities.

Main results and conclusions could be summarized as follows:

1. As_n ($n = 2-15$) Arsenic neutral clusters

We ascertain the ground state of neutral arsenic clusters As_n ($n = 2-15$) through the theoretical computation. Referring to the John-Teller effect, we discuss its impact on the structure of the cluster. Through the Energy Differences and Incremental Binding Energy we find that the neutral arsenic clusters with even n are more stable than those with odd n .

2. As_n^+ ($n = 2-15$) cationic clusters

The stabilities of the As_n^+ ($n = 2-15$) cationic clusters exhibit obvious even/odd alternations. The lowest-lying structures are established by theoretical computation. Referring to the John-Teller effect, we discuss its impact on the structure of the cluster. The clusters with “odd- n ” are more stable than those with “even- n ”, which can be concluded from the Energy Differences, the Incremental Binding Energies and the Energy Differences. The results of the calculations are in good agreement with experimental data.

3. As_n^- ($n = 2-15$) anionic clusters

Structural and electronic properties of As_n^- anionic clusters have been

investigated using the B3LYP-DFT method in the ranges of $n = 2-15$. All the structures meet the requirements of The Jahn-Teller Theorem. The clusters with “odd- n ” are more stable than those with “even- n ”. The odd/even alternation trend can be explained according to the Energy Differences, Incremental Binding Energies, and Adiabatic Electron Affinities. The results of calculation are in good agreement with the experimental phenomena observed in mass spectrometric studies.

Knowledge acquired in this dissertation can provide helpful information for the synthesis of large arsenic clusters.

Keywords: Arsenic Clusters; DFT; Even-odd alternation

第一章 绪论

原子团簇，又称为团簇(clusters)，由几个至上千个原子或者分子组成的稳定或近乎稳定的集合体，原子和分子数目在 $2-10^n$ ($n \leq 7$) 范围内的集合体都可以叫做团簇^[1]。这些粒子可以是相同的，也可以是不同的，其物理和化学性质随所含的原子数目而变化。团簇的空间尺度范围是几埃至几百埃，用无机分子来描述显得太大，用小块固体描述又显得太小。团簇的许多性质既不同于单个分子，又不同于固体和液体，也不能用两者的性质简单的外延或内插得到。因此，人们把团簇看成介于分子和宏观固体物质之间的物质结构新层次^[2]。

§1.1 团簇科学的发展和研究内容

团簇科学的发展是从很多成熟的学科（如原子核物理、凝聚态物理和量子化学等）引入概念和方法，相互交织和融合，不断构成团簇研究的中心议题，并逐渐发展成一门介于分子物理和固体物理之间的新型学科^[3]。团簇科学是研究团簇的组态、电子结构、物理和化学性质、团簇向大块物质演变过程中与尺寸的关联，以及团簇同外界环境相互作用的特征和规律。团簇具有许多奇异的特性，它的物理和化学性质是与分子的大小密切相关的，对团簇的研究可以作为研究原子发展生成大分子材料的中间桥梁。研究团簇到大分子材料构建的起因和含义具有重要意义。

团簇研究的基本问题是：弄清楚如何由原子、分子一步一步发展而成，以及随着这种发展，团簇的结构和性质如何变化，当尺寸多大时，团簇如何发展成为宏观固体^[4]。有关团簇方面的研究相当广泛，概括地讲，主要分为以下几个方面：(1) 关于碳团簇的研究随着C₆₀、C₇₀的发现而兴起的，其研究内容包括其光谱、结构、衍生物及反应性质等；(2) 关于金属及半导体团簇的研究；(3) 关于稀有气体等组成的范德华团簇及氢键团簇的研究^[5-10]。

一般地，对团簇进行的理论研究主要集中在对团簇进行量子化学计算，研究可能的几何构型，得到各团簇的稳定构型及其激发态的电子结构，并计算相应的

振动频率, 预测或验证稳定构型的振动光谱, 并根据所得结果对团簇构型的稳定性和形成规律进行理论探讨。

§1.2 团簇研究的意义

团簇广泛存在在自然界中, 它涉及到催化燃烧、晶体生长、成核和凝固、相变、溶胶、照相、薄膜生成和溅射等许多过程和现象。团簇科学是现代化学和物理两大学科在纵向结合部位和交叉地带产生的一个新的生长点。它既与配位化学、结构化学、分子反应动力学、表面化学、晶体化学、胶体化学等化学分支学科有关; 又与原子物理、固体物理、表面物理、晶体生长、凝聚态物理、非晶态物理等物理分支学科相关; 也与天文科学、环境和大气科学、材料科学、纳米科学、微电子学等学科交叉^[1]。

团簇作为一种新的物质形态, 具有许多奇特的性质, 例如电子壳层和能带结构并存, 幻数的稳定性和几何非周期性, 异常的化学活泼性和催化特性, 量子尺寸效应、极大的比表面效应和同位素效应等。研究团簇这些奇特的性质, 将对许多学科的发展产生巨大的影响, 具体表现在: 团簇作为介于固态和气态之间的一种过渡态, 其形成、结合和运动规律的研究是宇宙分子和尘埃、大气烟雾和溶胶、云层的形成和发展等实验条件下的一种模拟, 可能对天体污染和气候人工调节的研究提供线索; 团簇是有限粒子构成的集合, 其所含的粒子数可多可少, 通过其几何结构的选择, 可提供零维至三维的模型系统, 为量子 and 经典理论研究多体问题提供了合适的对象, 在客观上促进了理论物理、计算数学和量子化学的发展; 团簇的微观结构特点和奇异的物理化学性质为制造和发展特殊性能的新材料开辟了另一条途径; 团簇可用于制造高效燃烧催化剂和烧结剂; 团簇构成的“超原子”具有很好的时间特性, 是未来“量子计算机”较理想的功能单元^[1]。对这些现象和性质的研究, 不仅可以使人们对自然界的认识提高到一个新的层次, 还将对多种学科的发展产生巨大的影响。

在研究数目庞大、结构繁杂的团簇时, 对每一种团簇的合成、结构和性质的具体研究无疑是必要的, 它给出了团簇分子的具体特性, 同时, 我们还要研究各个种类团簇化合物或单质之间的联系, 力图从整体寻找它们结构和性质上的共同

规律,其中团簇的电子结构和几何结构都是团簇的重要性质。原则上说,团簇的电子结构或者化学键的性质决定了其几何构型。反之,团簇的几何构型也反映出其化学键或电子结构的性质。结构规则正是电子结构和几何构型之间关系的本质概括。利用结构规则,我们可以从团簇的几何构型推测出其电子结构。反之,亦可从其电子结构筛选出相应最优结构的候选者。因此,团簇的结构规则,不仅是团簇化学理论中的重要内容,同时对团簇合成化学和结构化学的发展也有促进作用。现在,任何一个新型分子一旦合成出来,必将吸引人们用各种结构测定方法进行表征,测定其结构,并且还要进行理论化学研究,不仅力图去解释其几何构型和化学键性质,还要预言一些同类型的其它潜在分子,促使合成化学家去进行新的合成探索,如此不断循环,将极大地推动了化学的发展。

理论研究是团簇研究的重要组成部分之一。对于大部分的团簇,不能使用直接的实验方法来确定团簇分子中原子的排列,除了分子式外,对其具体的分子结构全不知晓。在实验手段受到诸多条件限制而无法使用的情况下,可以进行必要的理论研究,实验研究与理论研究的相辅相成。精确的理论研究是实验研究重要的补充,它可以更好地了解团簇的内在结构和性质。

§1.3 本文的主要研究内容

§1.3.1 理论方法和计算步骤

1. 理论研究方法

砷属于VA族,具有相同的 $4s^24p^3$ 结构。砷团簇的同分异构体主要为立体结构,其数量很多,构型变化复杂,如果使用单一的理论方法处理将非常费时费力。因此本文的理论研究采用组合使用分子图形学、分子力学和量子化学的方法。

本文首先采用分子图形学里面的建模软件进行建模、初步优化和结构显示。分子图形学可在三维空间了解分子的结构和各种重要的微观性质与宏观性质之间的定量关系。借助功能强大的分子图形软件,可以快速且简便地设计、计算和显示构型复杂多变的大分子团簇。虽然量子化学计算是传统的理论研究方法,但是单纯使用量子化学方法对复杂构型的大分子团簇的研究面临着困难。由于团簇的原子有许多排列组合的位置,当团簇的原子数增加时,其构型数目大量增加,

确定数量极多同分异构体的原子坐标是十分麻烦的工作,大量的大分子团簇的构型设计和几何优化会耗费大量时间和精力。因此团簇的理论研究必须组合使用多种研究方法(分子力学、分子图形学和量子化学)。分子图形学已经成为团簇理论研究的一个重要的工具。借助分子图形学这一现代化的研究工具,可以很好处理构型复杂多变的团簇体系,并可快速简便地设计、计算和显示团簇的结构。

为了能得到稳定的构型,本文使用分子力学中的MM+力场对建好的模型进行初始优化。这样不仅节省了用量子力学方法优化的时间,而且更容易找到稳定点。分子力学程序可以跨越势能面的能垒从而得到能量更低的构型。将经过分子力学优化的构型用半经验方法进行初步优化以节省DFT优化时间。

最后,本文使用Gaussian03程序包^[12]中的DFT/B3LYP^[13, 14]进行精细优化、能量和振动频率等的计算。B3LYP是一种杂化DFT方法,自从1994年诞生以来,已被成功地应用得到热化学数据、分子结构、光电子、ESR和UV谱、过渡态结构和能垒、力场和频率、NMR指认、偶极矩和其它单电子性质^[15]。大量的计算结果表明,在对中小尺寸的团簇的理论研究中,由Lee-Yang-Parr的非定域相关泛函构造而成的B3LYP算法具有很大的优越性:不仅节省了时间,其计算结果与其它严格考虑电子相关的从头算方法的计算结果相近,同时也与实验的结果很好的吻合。

需要说明的是,由于目前的几何优化程序还无法在复杂的势能面上自动搜索到全局最小点,为了得到基态构型,除了使用有效的构型搜索算法外,足够数量的初始分子模型设计是十分重要的。否则,常会出现优化后得到的同分异构体数量太少,造成基态构型的错误认定,这已经为许多计算实例所证明。通过比较优化后各局域最小点构型的总能量,可以认定团簇的基态构型。在总能量相差不大时,不同的计算方法会影响各种构型的能量排序。因此在条件允许时,需要使用多种计算方法进行构型能量排序的验证。

2. 基组的选择

Gaussian03程序中的几何构型优化采用较为广泛使用的6-311G*,也就是6-311G基组附加上极化函数以描述团簇的空间分布和极化特性^[16]。为了描述离子的特性,在6-311G*的基础上增加了一个弥散函数,即6-311+G*来计算优化后结构的单点能量。值得注意的是,本文中所列出的总能量均是经零点校正后的能

量。

3. 振动频率的计算

在大分子的复杂势能面上存在大量的稳定点,该稳定点可能是局域极小点或鞍点(或过渡态)。对于局域极小点,其计算的振动频率是正值(实频)。振动频率为负值的结构意味着该稳定点是鞍点(或过渡态)^[17]。本文计算了各个同分异构体的振动频率,排除了振动频率为负值(虚频)的非局域极小点的结构,并通过频率计算得出零点校正能。

4. 计算步骤

首先在PC微机上用 Hyperchem7.5 分子图形软件^[18]、Desktop Molecular Modeler 3.0 for Windows 软件^[19]编辑设计出所设想的团簇三维模型。然后,用 Hyperchem7.5 分子图形软件的集成程序对初始模型进行MM+分子力学优化,再进行半经验AM1的初步优化^[20]。最后,使用Gaussian 03 程序中的B3LYP密度泛函方法进行几何构型精细优化和振动频率计算,优化后的模型再使用上述的分子图形软件显示。所有的计算在SGI和PC集群服务器上完成。

§1.3.2 砷团簇的研究状况

砷以及砷化合物的应有有着及其深远的历史。在古代,砷的化合物被应用为颜料,并在化学疗法上有着举足轻重的地位^[21]。现代社会里,砷的化合物被广泛的应用为铅铝合金机械性能的校正,去除玻璃不必要颜色的添加剂。近年来,砷元素在半导体工业的重要性更是不容忽视,在分子束外延生长的过程中,砷可在其表面形成钝化层而确保晶体的纯度。例如As₂可产生高质量的薄膜或晶体。砷和砷硫化合作为光学纤维在光学上也有广泛应用^[22, 23]。

在实验方面, Bennett等人在1973年通过As₄的解离实验得到As⁻、As₂⁻、As₃⁻的解离能^[24]。Brumbach等人利用拉曼光谱研究了As₄的振动模式^[25, 26]。Zimmerman 等人研究了气态砷团簇的电子转移反应^[27]。而通过光电子能谱来研究砷的负离子团簇的电子态以及能量的实验更是从未停止^[28-32]。Lippa等人对As_n⁻ (n = 2-5)进行了光电子谱实验,测出了As⁻、As₂⁻、As₃⁻、As₄⁻、As₅⁻的绝热电子亲和能(EA_a)^[32]。对于砷的正离子的实验相对较少,1992年Yoo等人通过As₂和As₄的光电子解离得到了As₂⁺、As₃⁺、As₄⁺的绝热电离能^[33]。随后, Kane等人又

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库